

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09414 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01D 5/24 100 23 456.9 12. Mai 2000 (12.05.2000) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06671 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juli 2000 (13.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch (72) Erfinder; und

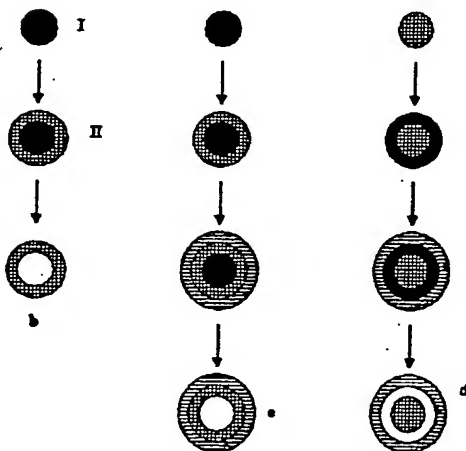
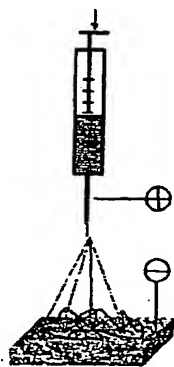
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREINER, Andreas [DE/DE]; Markthöhe 7, D-35043 Marburg (DE). WENDORFF, Joachim, H. [DE/DE]; Buchenrotsweg 21, D-35043 Marburg (DE). AVERDUNG, Johannes [DE/DE]; Albertstrasse 31, D-45894 Gelsenkirchen

(30) Angaben zur Priorität: 199 35 388.3 29. Juli 1999 (29.07.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MESOTUBES AND NANOTUBES

(54) Bezeichnung: MESO- UND NANORÖHREN



(57) Abstract: The invention relates to mesotubes and nanotubes (hollow fibers) having an inner diameter of 10nm-50µm and to a method for the production thereof. The hollow fibers can be produced by coating degradable materials with non-degradable materials, whereby the degradable materials are destroyed by thermal methods, for instance. The hollow fibers are used in separation technology, catalysis, microelectronics, medical technology, material technology or in the clothing industry.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Meso- oder Nanoröhren (Hohlfasern) mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm und ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Hohlfasern können durch die Beschichtung von abbaubaren Materialien mit nicht-abbaubaren Materialien hergestellt werden, indem die abbaubaren Materialien durch z. B. thermische Verfahren zerstört werden. Die Hohlfasern finden z. B. in der Separationstechnik, in der Katalyse, in der Mikroelektronik, in der Medizintechnik, in der Werkstofftechnik oder in der Bekleidungsindustrie Verwendung.

WO 01/09414 A1

Rest Available Copy



(DE). DRÖSCHER, Michael [DE/DE]; Hetkerbruch 34,
D-46286 Dorsten (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Patente + Marken, Bau 1042 - PB 15, D-45764 Marl (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, IL, JP, KR,
MX, NO, RU, SG, US, ZA.

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Meso- und Nanoröhren

Die Erfindung betrifft Meso- und Nanoröhren, d. h. Röhren oder Hohlfasern mit einem Innendurchmesser im nano- bis mikrometer-Bereich, ein Verfahren zu deren Herstellung und
5 die Verwendung dieser Röhren bzw. Hohlfasern.

Als Hohlfasern, Meso- oder Nanoröhren werden allgemein Röhren mit einem Innendurchmesser von unter 0.1 mm bezeichnet.

10 Röhren oder Hohlfasern mit kleinem Innendurchmesser sind bekannt und werden insbesondere für Trennzwecke z. B. in der medizinischen Dialyse, für die Gasseparation oder Osmose von wäßrigen Systemen, z. B. zur Wasseraufbereitung eingesetzt (s. Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4 Ed. Vol 13, S. 312-313). Das Fasermaterial besteht meist aus Polymeren, die darüber hinaus Poren, d. h. Eigenschaften von semipermeablen Membranen
15 besitzen können. Die zu Trennzwecken verwendeten Hohlfasern weisen meist eine Oberfläche von 100 cm^2 pro cm^3 Volumen mit einem Innendurchmesser von 75 μm bis 1 mm auf.

Eine weitere Anwendung von Hohlfasern ist die Mikroelektronik. Hier werden supraleitende, ca. 60 μm im Durchmesser betragende Fasern aus supraleitendem Material hergestellt, indem
20 Hohlfasern aus Polymeren mit einer Masse gefüllt werden, die nach thermischem Abbau des Polymeren supraleitende Eigenschaften besitzt (J.C. W. Cien, H. Rinsdorf et al., Adv. Mater., 2 (1990) S. 305).

Röhren mit kleinem Innendurchmesser werden in der Regel durch Extrusionsspinnverfahren
25 hergestellt; eine Reihe von Extrusionsspinnverfahren sind in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 13, S. 317-322 beschrieben.

Mit Hilfe von Extrusionsspinnverfahren können Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von bis zu 2 μm hergestellt werden. Die Herstellung von Hohlfasern mit kleineren
30 Innendurchmessern ist mit diesen Verfahren nicht möglich.

Zur Herstellung von sehr dünnen Fasern ohne Hohlraum kann die Elektrospinning-Technik

(Electrostatic Spinning) eingesetzt werden. Hier werden Polymerschmelzen oder Polymerlösungen in einem elektrischen Feld durch Kanülen unter einem geringen Druck extrudiert. Grundlagen dieser Technik können z. B. in EP 0 005 035, EP 0 095 940, US 5 024 789 oder WO 91/01695 nachgeschlagen werden. Mit Hilfe des Elektrosponningverfahrens
5 können massive Fasern mit einem Durchmesser von 10-3000 nm hergestellt werden; die Herstellung von Hohlfasern ist jedoch auch mit dieser Technik nicht möglich.

Hohlfasern mit einem sehr kleinen Innendurchmesser sind bisher nur durch elektrochemische Synthese, so beschrieben in L. A. Chernozantonskii, Chem. Phys. Lett. 297, 257, (1998), durch
10 die Methoden der Supramolekularen Chemie (S. Demoustier - Champagne et al., Europ. Polym. J. 34, 1767, (1998) oder mit selbst-organisierenden Membranen als Template (E. Evans et al. Science, Vol 273, 1996, S. 933-995) zugänglich. Carbonhohlfasern auf Basis der Fullerenchemie (Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit ein- und mehrwandigen Strukturen aus einer einzelnen aufgerollten Graphitschicht (Schicht aus allseitig aneinander kondensierten
15 Kohlenstoff-Sechsringen) oder konzentrisch angeordneten Graphitzylindern sind z. B. in "Fullerenes and related Structures", Ed. A. Hirsch, Springer Verlag 1999, S. 189-234 oder N. Grobert, Nachr. Chem. Tech. Lab., 47, (1999), 768-776 beschrieben.

Diese Methoden sind jedoch nur auf spezielle Materialien anwendbar und können zur
20 Herstellung von technisch verwertbaren, d. h. mechanisch und chemisch stabilen Hohlfasern nicht eingesetzt werden.

Für viele Anwendungen z. B. bei der Trennung von Gasen wäre es erwünscht, Hohlfasern mit kleinen Außen- und/oder Innendurchmessern aus verschiedenen, auf das jeweilige
25 Einsatzgebiet abgestimmten Materialien einzusetzen. Insbesondere sollen die Materialien thermisch, mechanisch und chemisch belastbar sein, gegebenenfalls eine poröse Struktur aufweisen, wahlweise elektrische Leiter oder Isolatoren sein und aus Polymeren, Anorganika oder Metallen bestehen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Hohlfasern aus technisch anwendbaren Materialien mit einem Innendurchmesser im nm bis μm -Bereich bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Hohlfasern mit einem Innendurchmesser in den

gewünschten Dimensionen präzise und aus den verschiedensten Materialien wie Polymeren, Anorganika oder sogar Metallen hergestellt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von 10
5 nm bis 50 μm und einer Außenwand, aufgebaut aus metallhaltigen anorganischen Verbindungen, Metallen und/oder Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern weisen bevorzugt Innendurchmesser von 50 nm bis 20 μm , besonders bevorzugt 100 nm bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt 100 nm bis 2 μm , bzw. 100
10 nm bis 1 μm , 500 nm bis 1 μm , 10 nm bis 1 μm oder 100 nm bis 500 nm auf.

Die Länge der Hohlfasern ist vom Verwendungszweck bestimmt und beträgt in der Regel 50 μm bis zu mehreren mm oder cm.

15 Die Wandstärke, d. h. die Dicke der Außenwände der Hohlfasern ist variabel und beträgt in der Regel 10 bis 5000 nm, bevorzugt 10 bis 1000 nm, besonders bevorzugt 10 bis 250 nm.

Hohlfasern gemäß der vorliegenden Erfindung weisen neben den sehr kleinen Innendurchmessern eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie für eine Verwendung in den
20 Bereichen Medizin, Elektronik, Katalyse, chemische Analytik, Gasseparation, Osmose oder der Optik geeignet machen.

So können die Außenwände der erfindungsgemäßen Hohlfasern aus den unterschiedlichsten Materialien aufgebaut sein, wie zu Beispiel aus Polymeren, Metallen oder metallhaltigen
25 anorganischen Verbindungen. Die Außenwände können eine Schicht dieser Materialien aufweisen, d. h. vollständig aus diesen bestehen oder mehrere Schichten aus den gleichen oder unterschiedlichen Materialien besitzen. Der sehr kleine Innendurchmesser sorgt für ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zum Volumen der Hohlfasern; dieses kann zwischen 500 und 2.000.000 cm^2/cm^3 , bevorzugt 5.000 bis 1.000.000 cm^2/cm^3 , besonders bevorzugt 5.000 bis
30 500.000 cm^2/cm^3 betragen.

Die metallhaltigen, anorganischen Verbindungen der erfindungsgemäßen Hohlfasern sind z.B.

Metalloxide, Metallmischoxide, Spinelle, Metallnitride, Metallsulfide, Metallcarbide, Metallaluminate oder -titanate. Borverbindungen und mit Metallen dotierte Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit ein- und mehrwandigen Strukturen aus einer einzelnen aufgerollten Graphitschicht (Schicht aus allseitig aneinander kondensierten Kohlenstoff-Sechsringen) oder konzentrisch angeordneten Graphitzylindern sind keine metallhaltigen Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung. Ebenfalls keine metallhaltigen Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind den Kohlenstoff-Nanoröhrchen ähnliche Materialien, mit konzentrisch angeordneten polyhedralen oder zylindrischen Schichtstrukturen wie z. B. WS_2 , MoS_2 und VS_2 .

Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polykondensate, Polyadditionsverbindungen oder Polymerisate, jedoch keine graphitähnlichen Verbindungen aus reinem oder dotierten Kohlenstoff.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung der Hohlfasern Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hohlfasern kann ausgeübt werden, indem eine Faser aus einem ersten, abbaubaren Material mindestens eine Beschichtung aus mindestens einem weiteren Material erhält und anschließend das erste Material mit der Maßgabe abgebaut wird, daß die so erhaltene Hohlfaser einen Innendurchmesser von 10 nm bis 50 μm aufweist.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern können auch einen Kern z. B. gemäß Fig. 1d enthalten. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein erstes, nicht abbaubares Material nacheinander mit einem zweiten, abbaubaren Material und mindestens einem weiteren Material beschichtet und das zweite, abbaubare Material mit der Maßgabe abgebaut, daß bezogen auf das mindestens weitere Material eine Hohlfaser mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 μm und einem Kern aus dem ersten Material erhalten wird.

Bei erfindungsgemäßen Hohlfasern mit Kern weist dieser bevorzugt einen mittleren Abstand von 10 bis 300 nm zur Außenwand auf und kann aus anorganischen Verbindungen,

keramischen Fasern, Kohlenstofffasern, Polymeren und/oder Metallen aufgebaut sein. Bevorzugte Materialien werden im weiteren noch vorgestellt.

In Fig. 1 b), c) und d) sind mögliche Ausführungsformen der Hohlfasern und des Verfahrens zu deren Herstellung skizziert.

In einer Variante wird zunächst eine Faser (Fig. 1b, I) aus einem ersten, abbaubaren Material beschichtet (Fig 1b, II). Diese Faser kann aus einem thermisch, chemisch, strahlenchemisch, physikalisch, biologisch, mit Plasma, Ultraschall oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel abbaubaren Material bestehen. Zur Herstellung dieser Fasern kann die Elektrosinning-Technik eingesetzt werden.

Details zur Elektrosinning-Technik können z. B. in D. H. Reneker, I. Chun., Nanotechn. 7 216 (1996) nachgelesen werden. Der prinzipielle Aufbau einer Elektrosinning-Apparatur ist Fig. 1a zu entnehmen.

Der Durchmesser der abbaubaren Fasern sollte in der gleichen Größenordnung liegen wie der später gewünschte Innendurchmesser der Hohlfasern. In der Regel ist der spätere Hohlraum der Hohlfasern ungefähr gleich groß wie der Durchmesser der abbaubaren Fasern, bzw. Beschichtungen. Die genaue Dimensionierung hängt von den verwendeten Materialien bzw. deren Veränderungen während des Abbauprozesses ab und kann durch orientierende Versuche unschwer ermittelt werden.

Als abbaubare Fasermaterialien können organische oder anorganische Materialien, insbesondere Polymere wie Polyester, Polyether, Polyolefine, Polycarbonate, Polyurethane, natürliche Polymere, Polylactide, Polyglycoside, Poly- α -Methylstyrol und/oder Polyacrylnitrile, eingesetzt werden. Die Elektrosinning-Technik erlaubt weiterhin die Herstellung von Multikomponentenfasern, d. h. Fasern mit unterschiedlichen Materialien in unterschiedlichen Schichten oder Fasern mit bestimmter Oberflächentopographie, d. h. mit glatten oder porösen Oberflächen.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Faser bzw. Schicht aus dem abbaubaren Material bestimmt

auch die Oberflächentopographie der folgenden Beschichtungen. Wird z. B. eine raue oder mikrostrukturierte Innenseite der Hohlfaser gewünscht, so kann dies durch eine entsprechend raue Faser aus einem abbaubaren Material erreicht werden. Rauhe oder mikrostrukturierte Fasern können durch die Elektrospinntechnik durch Verarbeitung einer Polymerlösung mit einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel erhalten werden. Weiterhin können Zusätze wie Salze, z. B. Natriumsulfat, metallische Nanopulver, leitfähige Polymere wie Polypyrrole oder Graphit die Leitfähigkeit des versponnenen Materials deutlich erhöhen.

Die Beschichtung mit dem mindestens einen weiteren nicht abbaubaren Material kann durch Gasphasenabscheidung, Plasmapolymerisation oder durch Aufbringen des Materials in einer Schmelze oder in Lösung erfolgen. Die Beschichtung kann in verschiedenen Schichten und mit verschiedenen Materialien erfolgen und bildet die Außenwand der Hohlfaser.

Diese Beschichtung, d. h. der Aufbau der Außenwand kann z. B. durch Gasphasenabscheidung, Rakeln, Spin-Coating, Dip-Coating, Besprühen oder Plasmaabscheidung von Polymeren wie Poly(p-xylylen), Polyacrylamid, Polyimiden, Polyester, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern, Polyphenylen, Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen, Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinylidenen, Polylactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, Polysulfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluorethen, Cellulose (modifiziert oder nichtmodifiziert), Alginate oder Collagen, deren Homo- oder Copolymerisate und/oder Blends erfolgen.

Weiterhin können die abbaubaren Schichten bzw. Fasern mit einem weiteren Material beschichtet werden, das durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition eines oder mehrerer Monomeren erhalten wird. Geeignete Monomere für die Mono- oder Copolymerisation, -addition oder -kondensation sind z. B. Methacrylat, Styrol, Styrolsulfonat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 4,4'-Methylenbiscyclohexyldiisocyanat (HMDI), 4,4'-Methylenbis-(benzylidiisocyanat) (MDI), 1,4-Butandiol, Ethylendiamin, Ethylen, Styrol, Butadien, Buten-1, Buten-2, Vinylalkohol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylchlorid,

Fluorierte Ethylene oder Therephthalate.

Die Beschichtung, d. h. der Aufbau der Außenwand der Hohlfasern kann aus Metallen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Vb, VIb, VIIb und/oder VIIIb des Periodensystems jeweils als Reinmetall oder Legierung bestehen. Geeignete Metalle sind beispielsweise Gold, Palladium, Aluminium, Platin, Silber, Titan, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Natrium, Kalium, Calcium, Lithium, Vanadium, Nickel, Wolfram, Chrom, Mangan und/oder Silicium. Die Beschichtung kann durch Bedampfen mit den Metallen oder durch Zersetzung geeigneter metallorganischer Verbindungen mit CVD-Verfahren erfolgen.

10

Polymere Beschichtungsmaterialien können weiterhin funktionelle Gruppen wie Ester, Amide, Amine, Silylgruppen, Siloxangruppen, Thiole, Hydroxylgruppen, Urethangruppen, Carbamatgruppen, Nitrilgruppen, C=C-Gruppen, C≡C-Gruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Sulfoxidgruppen, Sulfongruppen, Pyridylgruppen, Arylphosphingruppen oder auch ionische Gruppen wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder quartäre Amine tragen. Die funktionellen Gruppen können an der Innen- und/oder Außenseite der Hohlfasern angebracht sein und die Oberflächeneigenschaften der Hohlfasern bei Trenn- oder Osmoseverfahren verbessern. Die funktionellen Gruppen können auch nachträglich durch polymeranaloge Umsetzungen chemisch verändert werden (z. B. Verseifen von Estern).

20

Durch eine entsprechende Funktionalisierung können auch Wirkstoffe wie Antibiotika, Anästhetika, Proteine wie Insulin, Antifouling Agentien, Agrochemikalien wie Herbizide oder Fungizide reversibel in den Hohlfasern fixiert und/oder langsam mit konstanter Konzentration wieder abgegeben (Controlled bzw. Slow-Release) werden.

25

Die Außenwand der Hohlfasern, d. h. das nicht-abbaubare weitere Material kann auch aus Glas, Glaskeramiken, SiO_x, Perowskit, Keramiken, Aluminiumoxiden oder Zirkoniumoxiden, optional aus Siliziumkarbid, Bornitrid, Kohlenstoff sowie Metalloxiden aufgebaut sein. Hier bieten sich ebenfalls Gasphasenabscheideverfahren (CVD oder PVD) oder auch Hydrothermalverfahren an.

30

Geeignet sind Perowskite der allgemeinen Formel



mit $X = \text{Ca, Sr, Ba}$

$Y = \text{Ga, Al}$

(ohne Stöchiometrie), die sauerstoffionenleitende Eigenschaften besitzen.

- 5 Der Abbau des abbaubaren Materials kann thermisch, chemisch, strahleninduziert, biologisch, photochemisch, durch Plasma, Ultraschall, Hydrolyse oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel erfolgen. In der Praxis hat sich der thermische Abbau bewährt. Die Zersetzungsbedingungen liegen je nach Material bei 100-500 °C und 0.001 mbar bis 1 bar, besonders bevorzugt bei 0.001 bis 0.1 mbar. Durch den Abbau des Materials wird eine
- 10 Hohlfaser erhalten, deren Wandmaterial aus den Beschichtungsmaterialien besteht.

Wie in Fig. 1 b, c und d gezeigt, können auch mehrere Schichten aus verschiedenen Materialien auf die Faser aufgebracht werden. Es werden so Hohlfasern erhalten, die unterschiedliche Innen- und Außenwände aufweisen bzw. die Außenwände der Hohlfasern können aus

15 mehreren Schichten aufgebaut werden. Die unterschiedlichen Schichten können unterschiedliche Funktionen erfüllen; so kann die innere Schicht besondere Trenneigenschaften für z. B. chromatographische Zwecke und die äußere Schicht eine hohe mechanische Stabilität aufweisen.

- 20 Beispielhaft seien die folgenden Schichtabfolgen der erfindungsgemäßen Hohlfasern genannt:

Glas / Metall

Metall / Glas

Glas / Polymer

- 25 Polymer / Glas

Polymer / Polymer

Metall / Metall

Metallhaltige anorganische Verbindung / Metallhaltige anorganische Verbindung

Keramik / Keramik

- 30 Polymer / Metall

Metall / Polymer

Keramik / Polymer

Polymer / Keramik

Metall / Keramik

Keramik / Metall

Polymer / Metall / Polymer

5 Metall / Polymer / Metall

Metall / Keramik / Metall

Polymer / Keramik / Polymer

Keramik / Polymer / Keramik

Polymer / Glas/Polymer

10 Glas / Polymer / Glas

Erfindungsgemäße Hohlfasern mit oder ohne Kern können insbesondere als Separations- oder Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen und zur Filtration oder Reinigung von Stoffgemischen verwendet werden. Hier bietet sich der Einsatz als Membrane
15 für Gase, insbesondere H₂ oder Flüssigkeiten, zur Partikelfiltration, in der Chromatographie, zur Öl-/Wassertrennung, als Ionenaustauscher in der Dialyse, zur Größenseparation von Zellen, Bakterien oder Viren, als Bestandteil einer künstlichen Lunge, zur Entsalzung zur Ent- oder Bewässerung oder als Filter zur Entwässerung von Treibstoffen an.

20 Weiterhin können erfindungsgemäße Hohlfasern in der Sensorik für Lösungsmittel-, Gas-, Feuchte- oder Biosensoren, in der Kapillarelektrophorese, in katalytischen Systemen, in der Rastersondenmikroskopie oder als Werkstoffe in der Superleichtbauweise, als mechanische Verstärkung analog zu Glasfasern, als Schall- oder Schwingungsschutz als Verbundwerkstoff oder Füllstoff, als Controlled-Release- oder Drug-Delivery-System, in medizinischen
25 Separationstechniken, in der Dialyse, als künstliche Lunge, Proteinspeicher oder im Tissue Engineering verwendet werden.

In der Bekleidungs-/Textilindustrie können die erfindungsgemäßen Hohlfasern als Wärmeisolator in Kleidung oder Schlafsäcken, in photo- oder thermochromer Bekleidung
30 durch Einbetten von Farbstoffen im Röhreninnern oder als Kennzeichner durch Marker im Röhreninneren verwendet werden.

Außerdem finden erfindungsgemäße Hohlfasern in der Elektronik, Optik oder der Energiegewinnung Verwendung. So können aus den Hohlfasern Drähte, Kabel oder Kapazitäten, Mikromaschinen (z. B. für piezoelektrische Verformung, Nanoperistaltikpumpen oder zur Verformung von photoadressierbaren Polymeren) oder Interlayer Dielektrika, hergestellt werden. Weitere Verwendungen für erfindungsgemäße Hohlfasern sind Mikroreaktoren z. B. für katalytische Reaktionen, Templatereaktionen und Bioreaktoren, die Wärmeerzeugung durch Umwandlung von Sonnenlicht (Solar- α -Systeme), in der Chiptechnologie als flexible Devices oder Mikroskopie als Sensorbestandteil (z. B. als Spitzen oder Sonden für Rastersondenmikroskope oder SNOM-Geräte).

10

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern weisen eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante auf und können daher auch als Dielektrikum, insbesondere als Interlayer-Dielektrikum in elektronischen Bauteilen, z. B. bei der Chipherstellung verwendet werden. Bei der Produktion neuer Chip-Generationen mit noch kleineren Dimensionen bzw. höheren Speicherdichten sind Interlayer-Dielektrika mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante wichtig. Die erfindungsgemäßen Hohlfasern weisen aufgrund des hohen Anteils an umschlossener Luft pro Volumen einen DK-Wert von kleiner als 4, bevorzugt kleiner 3, ganz besonders bevorzugt kleiner 2 und im Idealfall kleiner 1.5 auf.

15

Die Hohlfasern werden für die Verwendung als Dielektrikum bevorzugt als Flies oder Matte (z. B. nach Fig. 2 oder 3) eingesetzt.

20

Durch die große Oberfläche der erfindungsgemäßen Hohlfasern können diese auch in Brennstoffzellen, Batterien oder in elektrochemischen Reaktionen verwendet werden.

25

Vorteilhaft besteht die Außenwand der Hohlfasern für solche Verwendungen aus Sauerstoffionenleitern wie z. B. Perowskiten. Bei Oxidationsreaktionen können die Hohlfasern vom Edukt (z. B. einem Olefin) umspült werden, während durch die Hohlräume der Fasern Sauerstoff geleitet wird. Das Oxidationsprodukt wird außen an den Hohlfasern gebildet und abgeführt.

30

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern können als katalytisches System verwendet werden. So können beispielsweise Hohlfasern aus Edelmetallen wie Platin oder Palladium als

Entstickungskatalysatoren in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Hohlfasern aus zellverträglichen Materialien oder mit entsprechend modifizierten Oberflächen können in Zellmembranen eingebunden oder eingeführt werden und
5 für die Separation sowie Gewinnung oder Entnahme von Stoffwechselmetaboliten, Enzymen und anderen Komponenten des Zytoplasmas innerhalb von Zellen oder zytoplasmatischen Komponenten verwendet und damit für die Gewinnung von Biopharmaka eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

10

Beispiel 1

Herstellung von Polylactid-Templatfasern durch Electrospinning ohne Zusatz

Eine 5% ige Lösung von Poly-L-lactid in Dichlormethan (Leitfähigkeit $< 10^{-7} \mu\text{S/cm}$) wurde in der in Abb. 1 gezeigten Electrospinnapparatur bei einer Spannung von 35 kV versponnen. Der

15 Abstand der Kanülenspitze (Durchmesser 0.3 mm) von der Substratplatte (Glas) betrug 10 cm. Die Fasern wurde ohne weitere Behandlung weiterverwendet. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Fasern ist in Fig. 2 gezeigt.

Beispiel 2

20 Herstellung von Polylactid-Templatfasern durch Electrospinning mit Zusatz

Eine 5% ige Lösung von Poly-L-lactid mit 1.5% Benzyltriethylammoniumchlorid in Dichlormethan (Leitfähigkeit = $417 \mu\text{S/cm}$) wurde in der in Abb. 1 gezeigten Electrospinnapparatur bei einer Spannung von 35 kV versponnen. Der Abstand der Kanülenspitze (Durchmesser 0.3 mm) von der Substratplatte (Glas) betrug 10 cm. Die Fasern wurde ohne
25 weitere Behandlung weiterverwendet. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Fasern ist in Fig. 3 gezeigt.

Beispiel 3

Herstellung von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

30 Polylactid-Templatfasern, hergestellt durch Electrospinning gemäß Beispiel 1 wurden in dem Probenraum der in Abb. 4 gezeigten Gasphasenabscheidungsapparatur plaziert. Anschließend wurden 230 mg analysenreines [2.2]Paracyclophan bei $220^\circ\text{C}/0.1 \text{ mbar}$ verdampft und bei

800°C pyrolysiert wodurch sich im Probenraum bei ca 20°C Poly(p-xylylen) (PPX) bildete. Das Poly(p-xylylen)/Polylactid Compositgewebe wurde in einem Vakuumofen bei 275°C/0.01 bar 8 Stunden thermisch behandelt. Der Abbau der Polylactid-Templatfasern konnte durch Infrarotspektroskopie belegt werden (Abb. 5). Die Bildung von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern mit
5 einem Innendurchmessern von ca 2 µm – 0.1 µm konnte durch Rasterelektronen-mikroskopie belegt werden (Fig. 7, 8).

Auf diese Weise hergestellte Poly-(p-xylylen)-Hohlfasern besitzen eine Dichte von 0.15 g/cm³ bei einem DK-Wert von 1.29 (Luft = 1). Ein Flies aus solchen Fasern besteht zu ca. 14 Vol.-%
10 aus Poly-(p-xylylen) und 86 Vol.-% Luft.

Beispiel 4

Herstellung von Polyimid-Hohlfasern durch Beschichtung aus der der Lösung

15 Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning gemäß Beispiel 1 wurden mit einer 4%igen Polyamidocarbonsäure in Wasser/DMF/Pyridin durch Eintauchen beschichtet. Das Polyamidocarbonsäure/Polylactid Compositgewebe wurde in einem Vakuumofen bei 150-285 °C/0.01 mbar 9 Stunden thermisch behandelt. Dabei wurde einerseits die Polylactid-Templatfasern thermisch abgebaut und die Polyamidocarbonsäure in Polyimid überführt. Die
20 Bildung von Polyimid-Hohlfasern mit Innendurchmessern von ca 1 µm – 0.5 µm konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 10).

Beispiel 5

Herstellung von Poly(p-xylylen)/Gold-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

25 Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning (mit 0.8 % Benzyltriethylammoniumchlorid als Zusatz in Dichlormethan) gemäß Beispiel 2 wurden in einer Bedampfungsapparatur mit Gold aus der Gasphase beschichtet. Anschließend wurden diese Polylactid/Gold-Fasern in dem Probenraum der in Fig. 4 gezeigten Gasphasenabscheidungs-apparatur plaziert. Anschließend wurden 200 mg analysenreines
30 [2.2]Paracyclophan bei 220 °C/0.1 mbar verdampft und bei 700 °C pyrolysiert, wodurch sich im Probenraum bei ca 20°C Poly(p-xylylen) bildete. Das Poly(p-xylylen)/Polylactid Compositgewebe wurde in einem Vakuumofen bei 285°C/0.01 mbar 8 Stunden thermisch

behandelt. Die Bildung von Poly(p-xylylen)/Gold-Hohlfasern mit einem mittleren Innendurchmesser von ca 0.3 μm konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 11). Das Vorhandensein der Goldbeschichtung an der Innenwand der Poly(p-xylylen)-Hohlfasern wurde durch elementspezifische Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden.

Beispiel 6

Herstellung von Aluminium-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning (mit 0.8 % Benzyltriethylammoniumchlorid als Zusatz in Dichlormethan) gemäß Beispiel 2 wurden in einer Bedampfungsapparatur mit Aluminium aus der Gasphase beschichtet. Anschließend wurden diese Polylactid/Aluminium-Fasern in einem Vakuumofen bei 285 °C/0.01 mbar 8 Stunden thermisch behandelt. Die Bildung von Aluminium-Hohlfasern mit einem mittleren Innendurchmesser von ca 0.5 μm konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 12). Das Vorhandensein von Aluminium wurde durch elementspezifische Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen.

Beispiel 7

Herstellung von Glas-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

Polylactid-Templatfasern, hergestellt durch Electrospinning gemäß Beispiel 2 (mit 0.8 % Benzyltriethylammoniumchlorid als Zusatz in Dichlormethan) wurden in einer Bedampfungsapparatur mit Siliciummonoxid aus der Gasphase beschichtet und durch Sauerstoff in Siliciumdioxid (Glas, nachgewiesen durch Infrarot- und Wide Angle X-Ray Spektroskopie (WAXS)) überführt. Anschließend wurden diese Polylactid/Glas-Fasern in einem Vakuumofen bei 285 °C/0.01 bar 14 Stunden thermisch behandelt. Mittels IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß der thermische Abbau der Polylactid-Templatfasern quantitativ ist (Abb. 13). Die Bildung von Glas-Hohlfasern mit einem mittleren Innendurchmesser von ca 0.5 μm wurde durch Rasterelektronenmikroskopie belegt (Fig. 14).

30 **Legende zu den Abbildungen:**

Fig. 1. Schematische Darstellung einer Electrospinnapparatur

Fig. 2. Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning aus Dichlormethan ohne Zusatz (Beispiel 1)

5 Fig. 3. Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning aus Dichlormethan mit Zusatz (Beispiel 2)

Fig. 4. Schematische Darstellung einer Gasphasenabscheidungsapparatur für Poly(p-xylylen), mit a) Druckmessung, b) Verdampfungszone, c) Pyrolysezone, d) Druckmessung, e)
10 Probenraum, f) Quarzschiffchen für Startmaterial, g) Rezipient zur Druckregulierung, h) Pyrolyseöle, i) Kühlfalle, k) Vakuum

Fig. 5. Infrarotspektroskopische Untersuchung des thermischen Abbaus von Poly(p-xylylen)-beschichteten Polylactid-Templatfasern bei 265°C/0.01 bar und verschiedenen Zeiten b = 0
15 Std., c = 1 Std, d = 2 Std, e = 3 Std, f = 4 Std, g = 6 Std und der reinen Polymere Polylactid = a und Poly(p-xylylen) = h.

Fig. 6. Photographie eines Poly(p-xylylen)-Hohlfasergewebes

20 Fig. 7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Beispiel 3).

Fig. 8. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Die Polylactid-Templatfasern hergestellt durch
25 Electrospinning aus Dichlormethan mit 0.8 % Benzyltriethylammoniumchlorid)

Fig. 9. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern mit Blick auf die Topologie der Hohlfaserinnenwände.

30

Fig. 10. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Polyimid-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Beispiel 4)

Fig. 11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von PPX-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern mit innerer Goldbeschichtung (Beispiel 5).

5 Fig. 12. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Aluminium-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Beispiel 6)

Fig. 13. Infrarotspektrum der Glashohlfasern nach Degradation der der Polylactid-Templatfasern

10 Fig. 14. Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von Glas-Hohlfasern

Patentansprüche:

1. Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm und einer Außenwand,
aufgebaut aus metallhaltigen anorganischen Verbindungen, Polymeren und/oder Metallen.
2. Hohlfasern nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Innendurchmesser 10 nm bis 1 µm beträgt.
3. Hohlfasern nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Außenwand der Hohlfasern aus Poly(p-xylylen), Polyacrylamid, Polyimiden,
Polyestern, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern, Polyphenylen,
Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen,
Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinylethen, Polylactiden, Polyetherketonen,
Polyurethanen, Polysulfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen
Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylmethacrylat,
Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat,
Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Neopren, Buna N, Polybutadien,
Polytetrafluorethen, Cellulose (modifiziert oder nichtmodifiziert), Alginaten oder
Collagen, deren Homo- oder Copolymerisaten und/oder Blends aufgebaut ist.
4. Hohlfasern nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Außenwand der Hohlfasern aus Metallen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb,
IVa, IVb, Vb, VIb, VIIb und/oder VIIIb des Periodensystems, jeweils als Reinmetall oder
Legierung aufgebaut ist.
5. Hohlfasern nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Außenwand der Hohlfasern aus Glas, Glaskeramiken, SiO_x, Perowskit,
Keramiken, Aluminiumoxiden oder Zirkonoxiden aufgebaut ist.

6. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Außenwand der Hohlfasern aus mehreren Schichten aufgebaut ist.
- 5 7. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Hohlfasern einen Kern aufweisen.
8. Hohlfasern nach Anspruch 7,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß der Kern einen mittleren Abstand zur Außenwand von 10 bis 300 nm aufweist.
9. Hohlfasern nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Kern aus anorganischen Verbindungen, keramischen Fasern, Kohlenstofffasern, Polymeren und/oder Metallen aufgebaut ist.
10. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine
Dielektrizitätskonstante von kleiner 4.
20
11. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Faser aus einem ersten, abbaubaren Material mindestens eine Beschichtung aus
mindestens einem weiteren Material erhält und anschließend das erste Material mit der
25 Maßgabe abgebaut wird, daß die so erhaltene Hohlfaser einen Innendurchmesser von 10
nm bis 50 µm aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß eine Faser eines ersten, nicht abbaubaren Materials nacheinander mit einem zweiten,
abbaubaren Material und mindestens einem weiteren Material beschichtet wird und das
zweite, abbaubare Material mit der Maßgabe abgebaut wird, daß bezogen auf das

mindestens eine weitere Material eine Hohlfaser mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm und einem Kern aus dem ersten Material erhalten wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,

5 dadurch gekennzeichnet,

daß das weitere Material aus anorganischen Verbindungen, Polymeren und/oder Metallen aufgebaut ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß das weitere Material aus Poly(p-xylylen), Polyacrylamid, Polyimiden, Polyestern, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern, Polyphenylen, Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen, Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinylenen, Polylactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, 15 Polysulfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluorethen, Cellulose (modifiziert oder nichtmodifiziert), Alginaten oder Collagen, deren Homo- oder 20 Copolymerisaten und/oder Blends besteht.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

25 daß das weitere Material aus Metallen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Vb, VIb, VIIb und/oder VIIIb des Periodensystems, jeweils als Reinmetall oder Legierung, besteht.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

30 daß das weitere Material aus Metalloxiden, Glas, Glaskeramiken, SiO_x, Perowskit, Keramiken, Aluminiumoxiden, Siliziumcarbid, Bornitrid, Kohlenstoff oder Zirkoniumoxiden besteht.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß das weitere Material durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition eines
oder mehrerer Monomeren erhalten wird.

5

18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß das weitere Material durch Homo- oder Copolymerisation, -addition oder
-kondensation von Methacrylat, Styrol, Styrolsulfonat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat
(HDI), 4,4'-Methylenbiscyclohexyldiisocyanat (HMDI), 4,4'-Methylenbis-
(benzyl-diisocyanat) (MDI), 1,4-Butandiol, Ethylendiamin, Ethylen, Styrol, Butadien,
Buten-1, Buten-2, Vinylalkohol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Fluorierten
Ethylenen und/oder Terephthalat erhalten wird.

- 15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Abbau des abbaubaren Materials thermisch, chemisch, biologisch,
strahleninduziert, photochemisch, durch Plasma, Ultraschall oder Extraktion mit einem
Lösungsmittel erfolgt.

20

20. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Separationsmedium
oder Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen.

21. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Dialyse, als
künstliche Lunge, Proteinspeicher, Controlled Release oder Drug Delivery System oder in
medizinischen Separationstechniken.

25

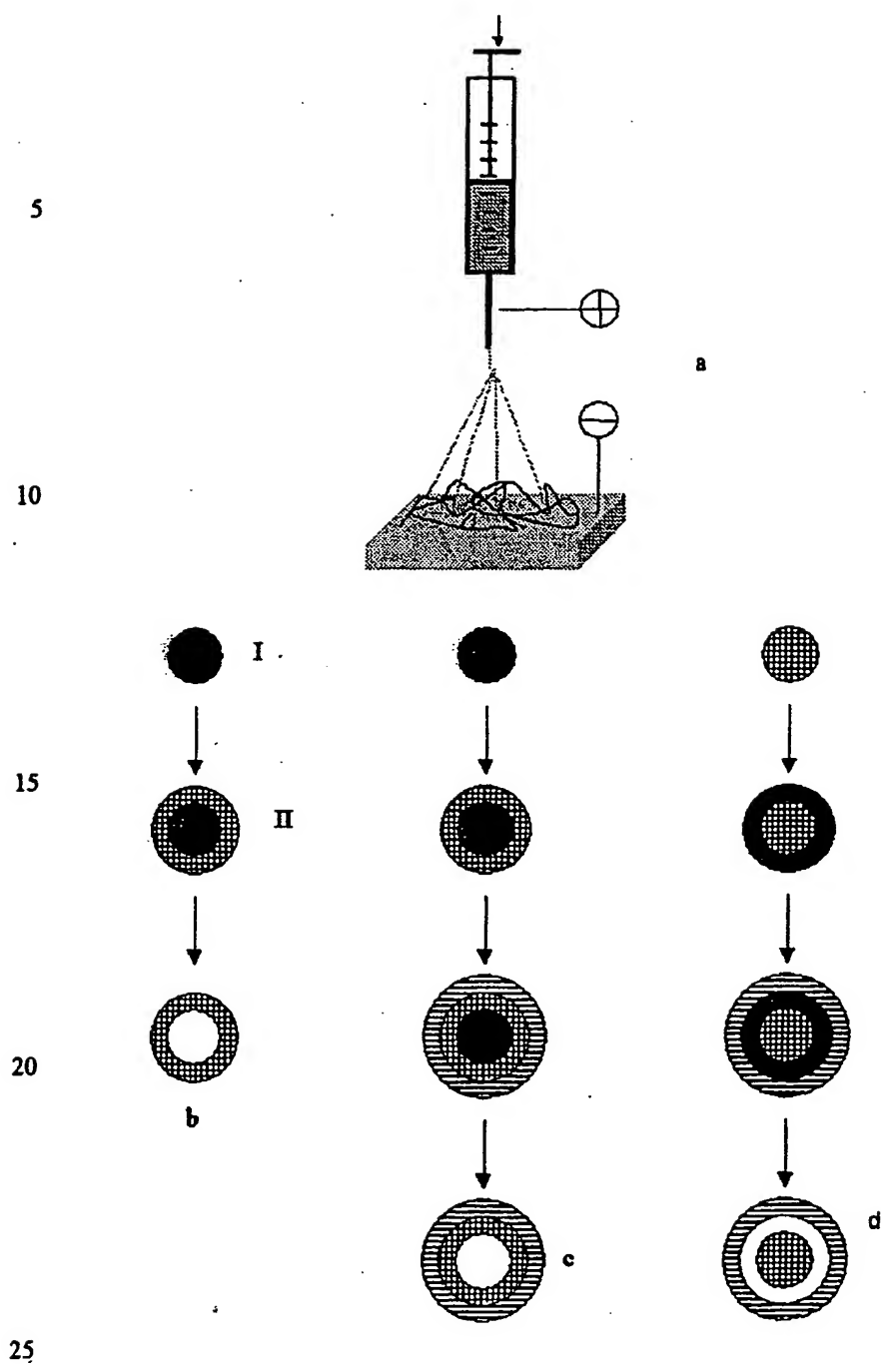
22. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Zelltechnologie
zur Entnahme von Stoffwechselmetaboliten, Enzymen und anderen Komponenten des
Zytoplasmas zu ihrer Separierung und/oder Gewinnung von Biopharmaka.

30

23. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Sensorbestandteil,

als Mikroreaktor oder in der Mikroelektronik als Draht, Kabel oder Kapazität.

24. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Superleichtbautechnik, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung,
5 als Wärmeisolator oder in der Bekleidungsindustrie.
25. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Brennstoffzellen, Batterien oder in elektrochemischen Reaktionen.
- 10 26. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie oder in katalytischen Systemen.
27. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Dielektrikum.
- 15 28. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Interlayer Dielektrikum in der Chipherstellung.



30 Fig. 1

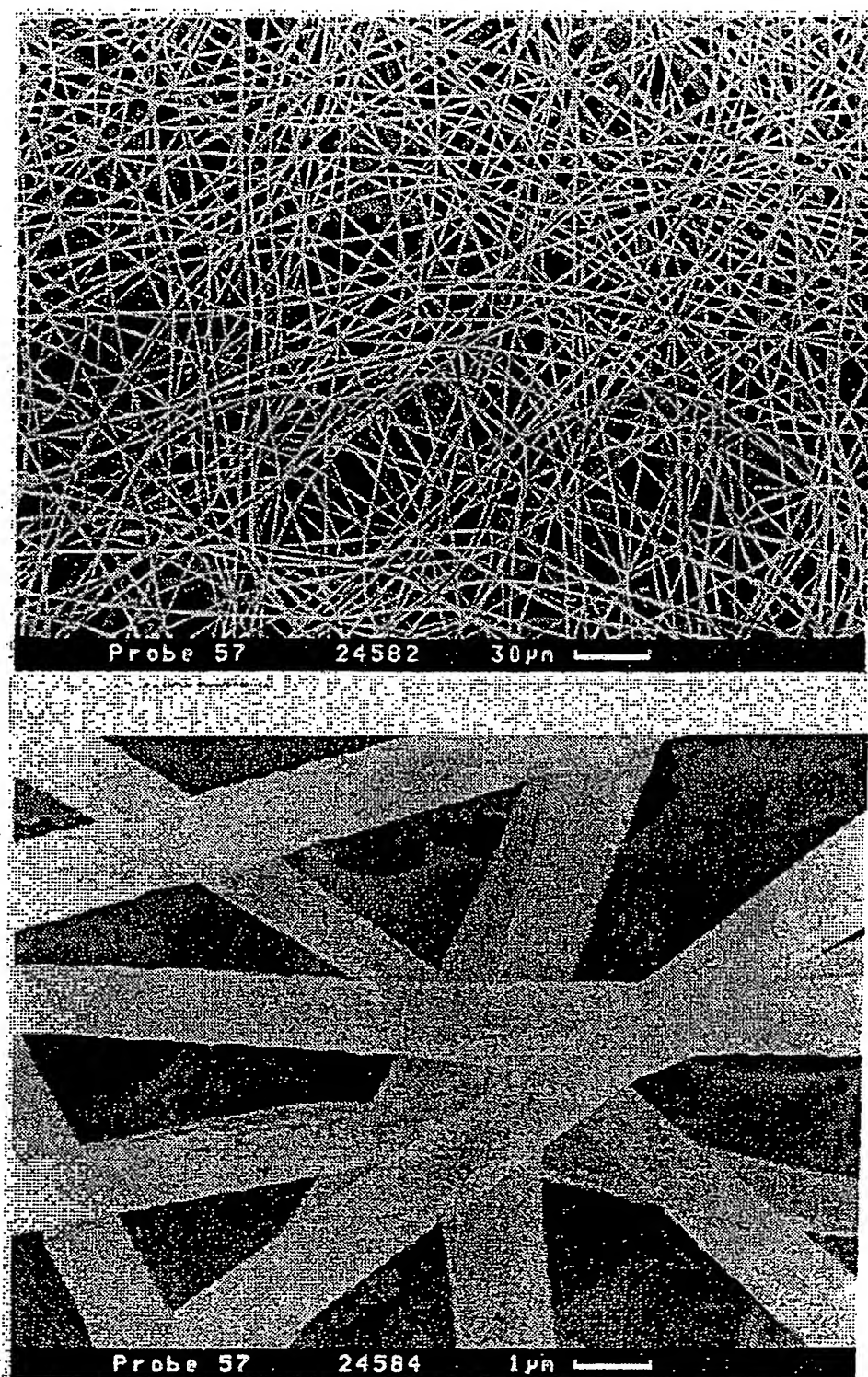


Fig. 2

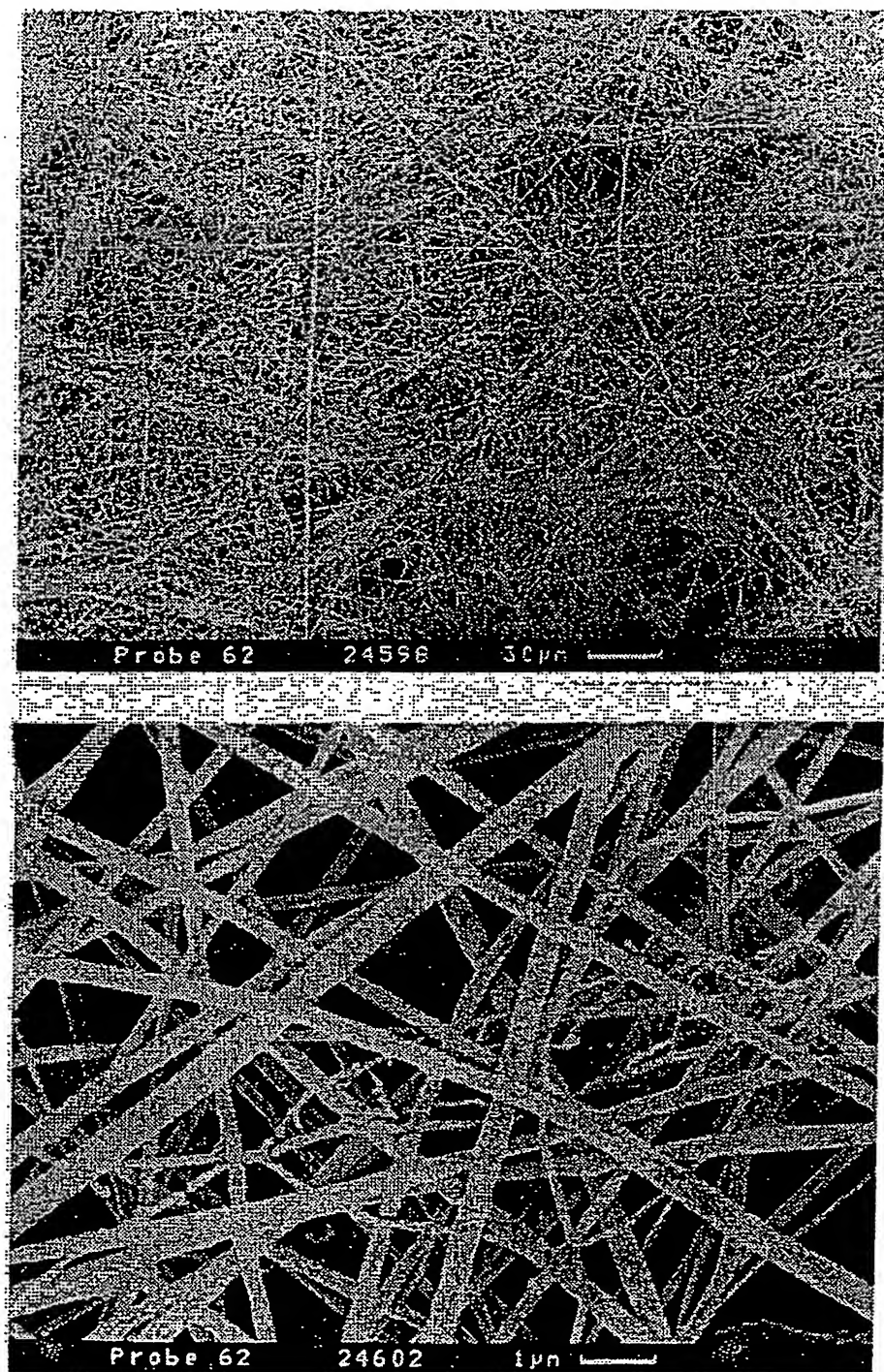


Fig. 3

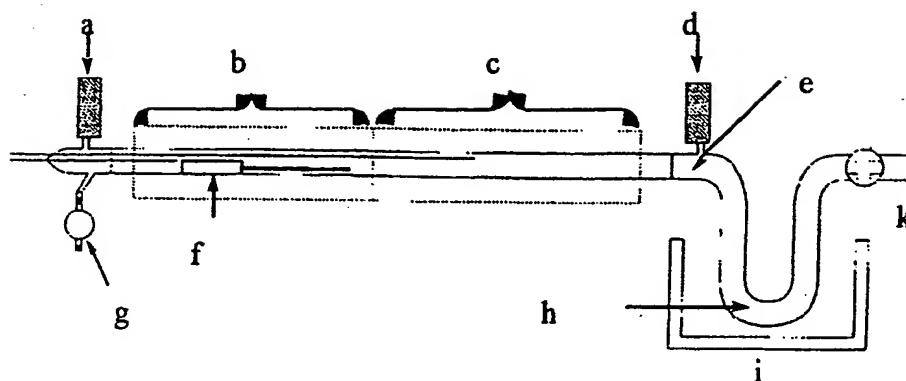


Fig. 4

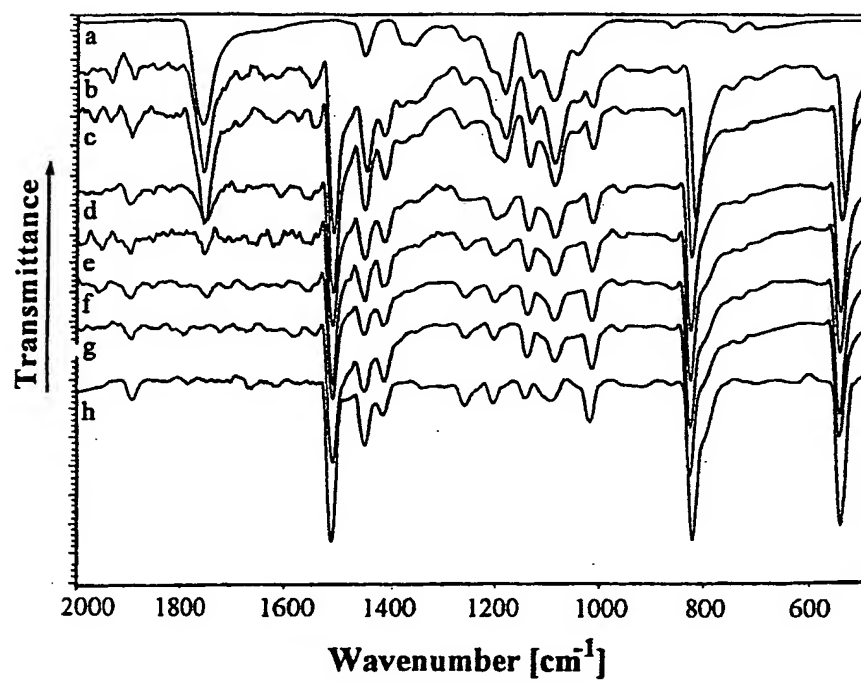


Fig. 5

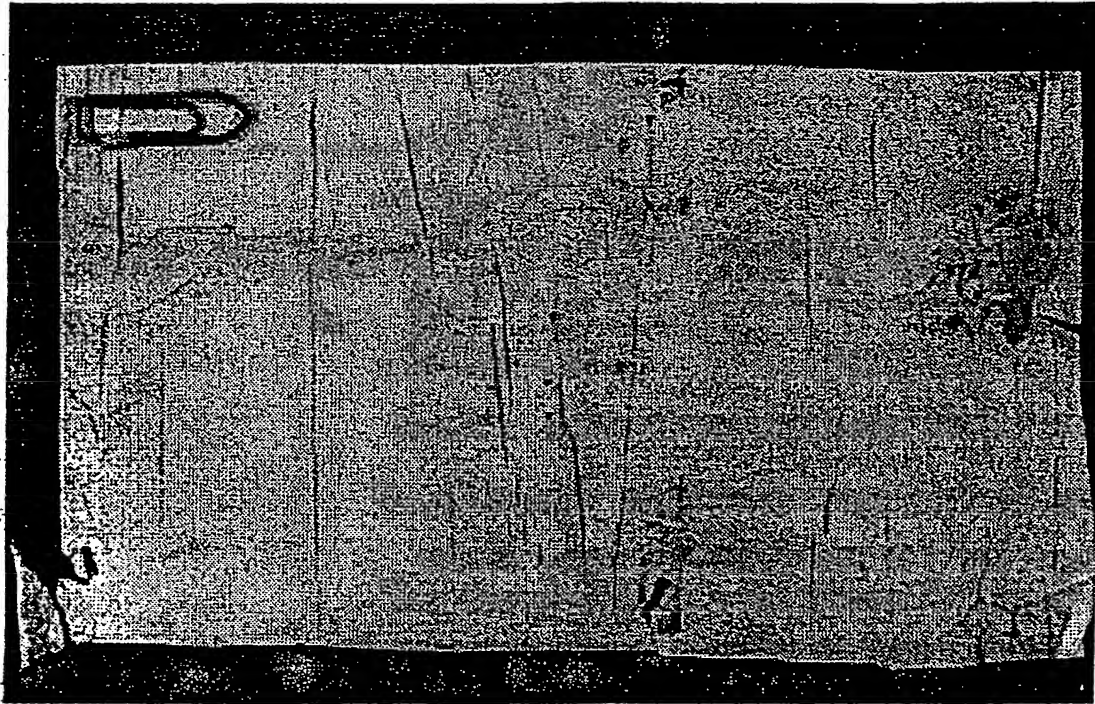


Fig. 6

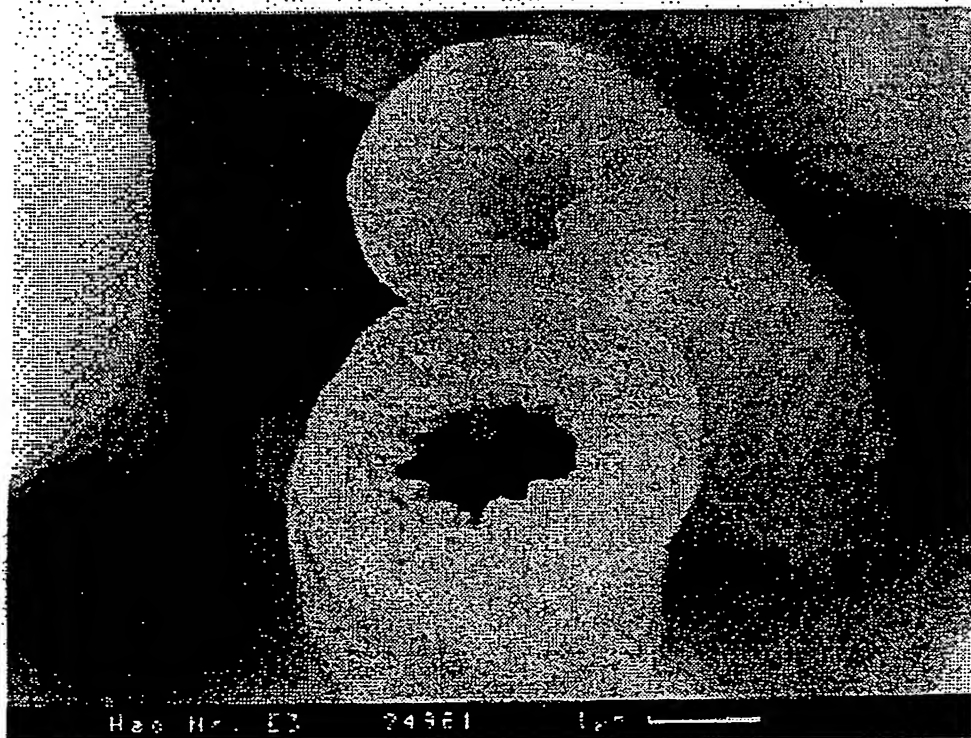
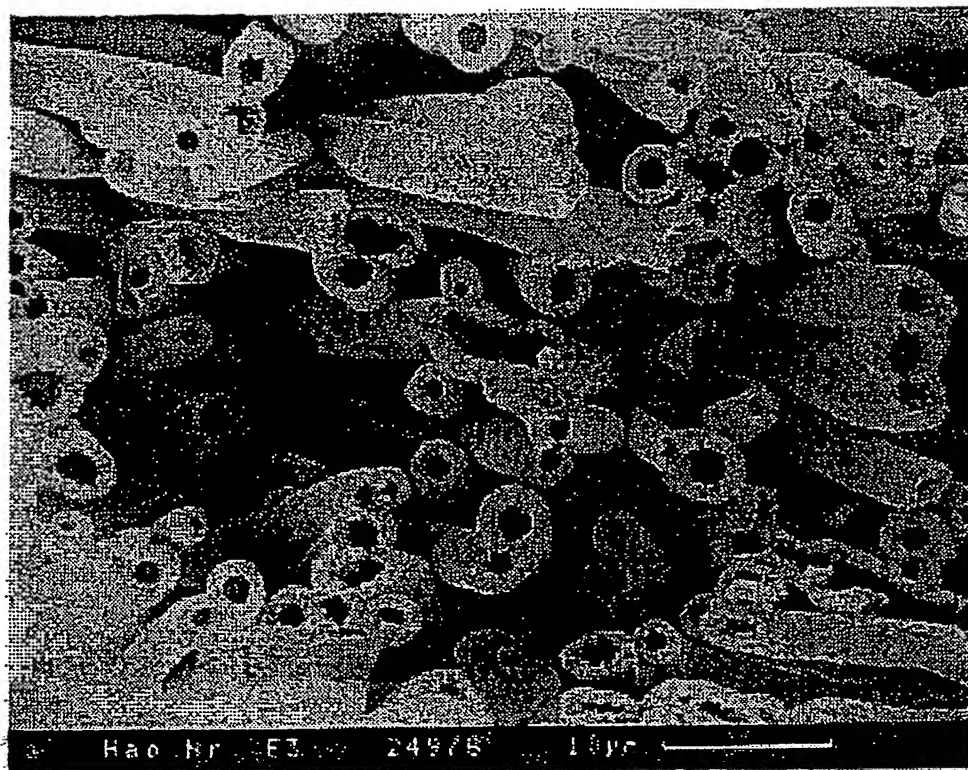


Fig. 7

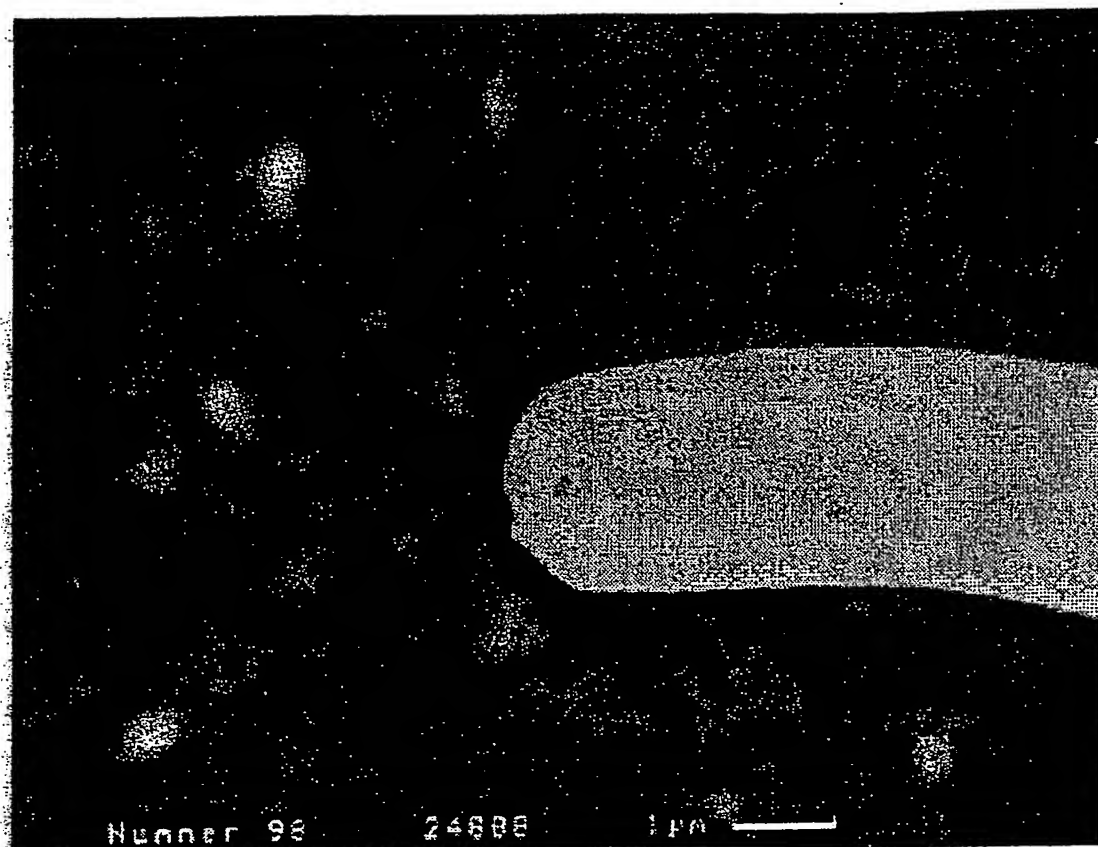


Fig. 8



Fig. 9

9/12

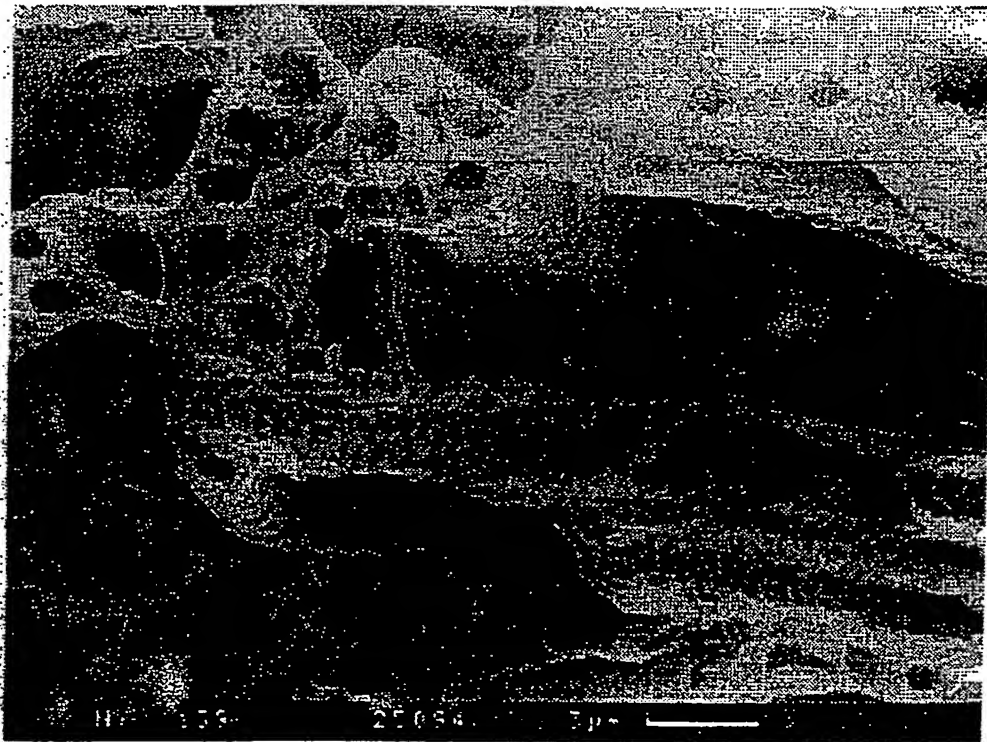


Fig. 10

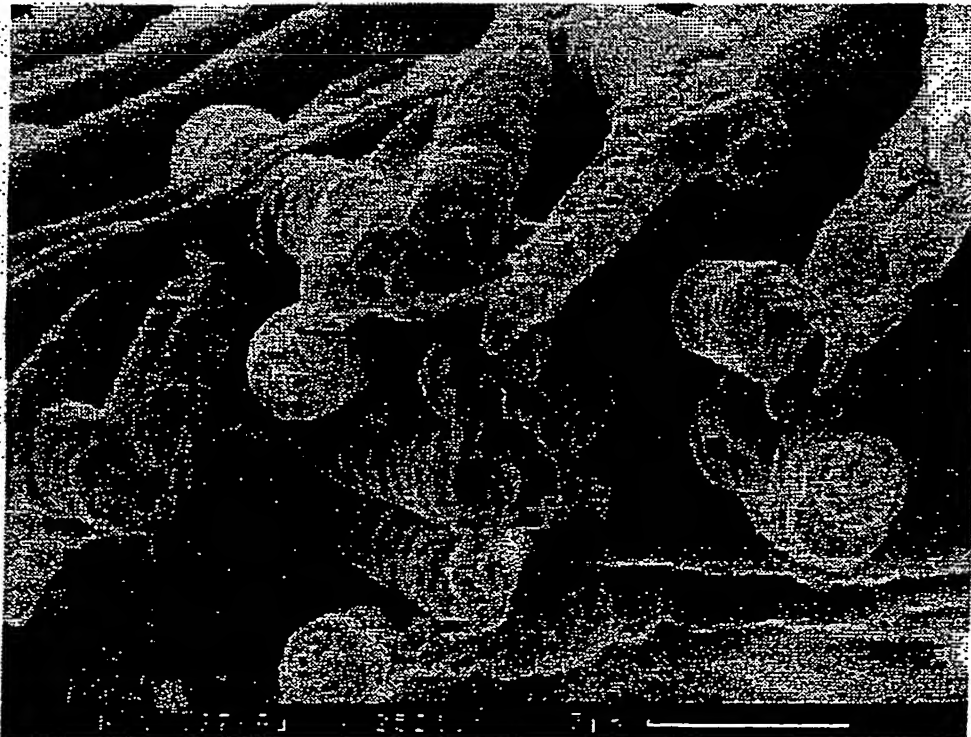


Fig. 11

10/12

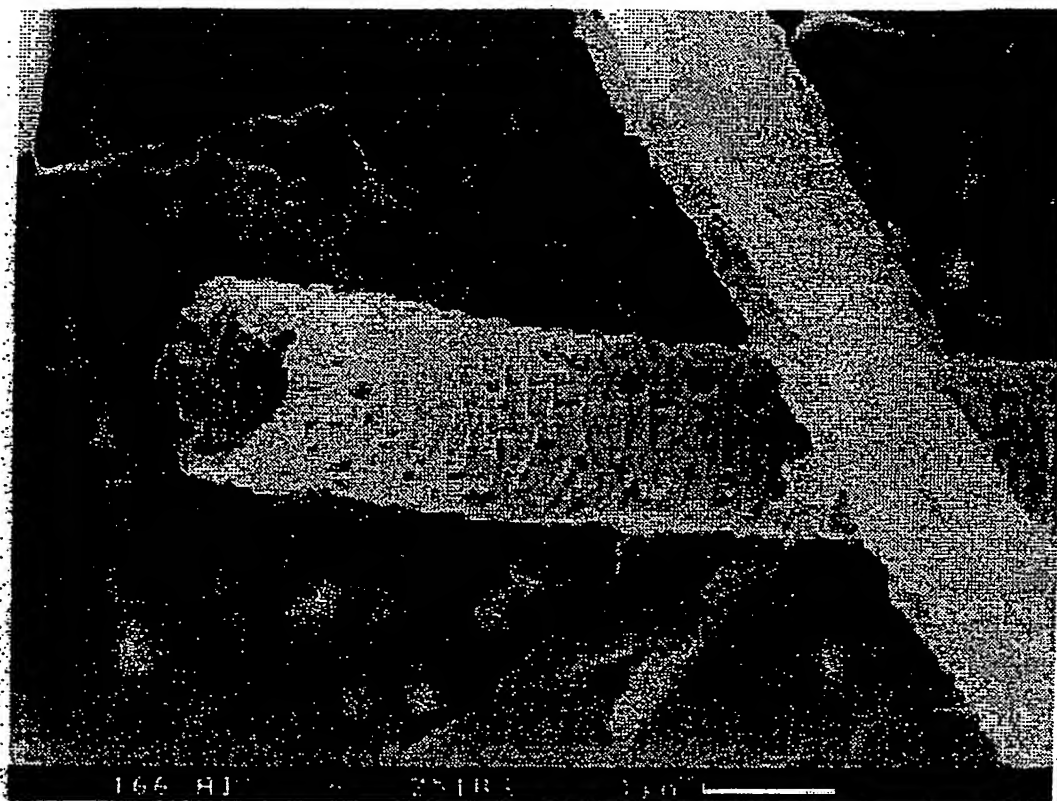


Fig. 12

11/12

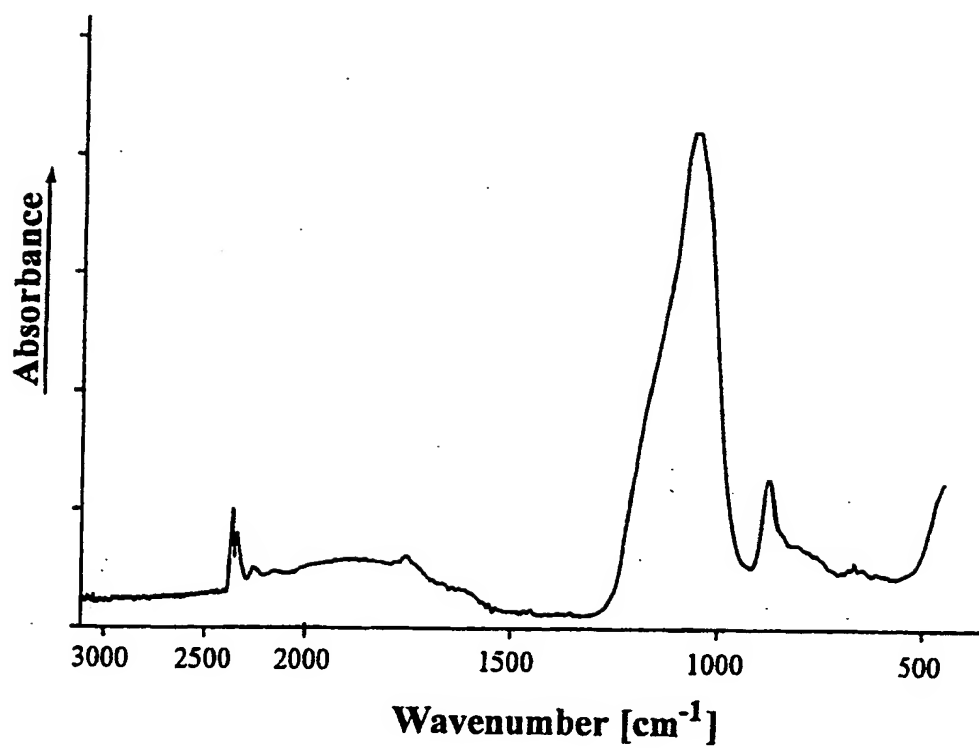


Fig. 13

12/12

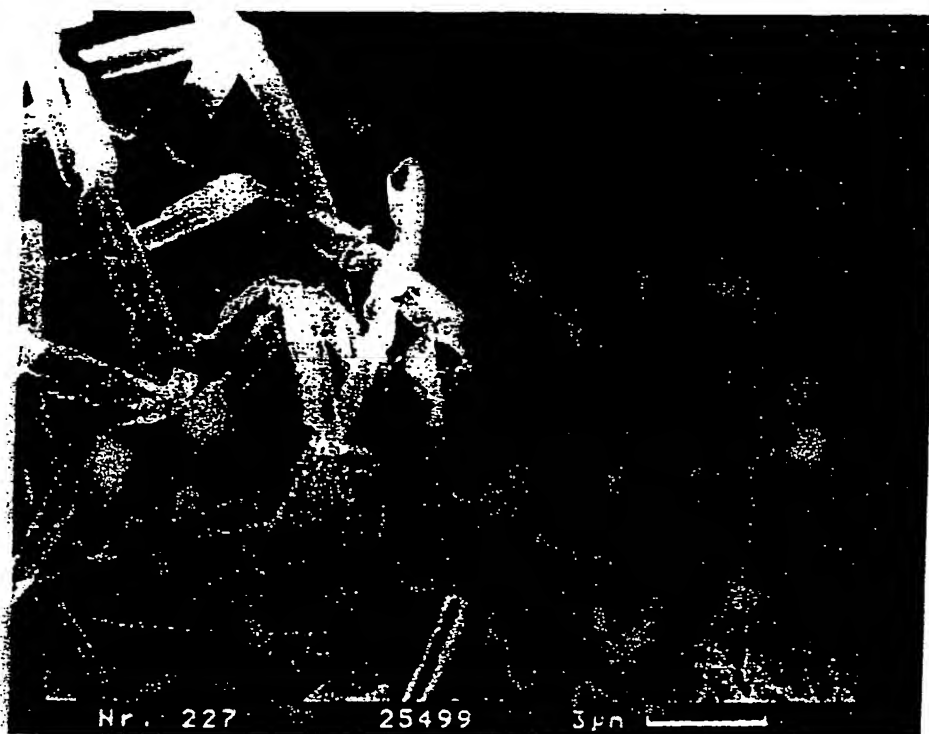


Fig. 14

PCT/EP 00/06671

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 511 581 A (SOCIÉTÉ DE RECHERCHES TECHNIQUES ET INDUSTRIELLES (S.R.T.I.) S.A.) 11 April 1968 (1968-04-11)	1,3,11, 13,14, 17-28
Y	the whole document ----	7-9,12
X	US 5 094 906 A (WITZKE HORST ET AL) 10 March 1992 (1992-03-10)	1,2,5,6, 11,13, 16,19-28
	the whole document ----	
X	DE 28 23 521 A (DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCH) 6 December 1979 (1979-12-06)	1,2,4, 11,13, 15,19-28
	the whole document -----	
	----- -/--	

Y Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2000

Date of mailing of the international search report

24/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .onal Application No

PCT/EP 00/06671

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 195 353 A (AMERICAN CYANAMID CO) 24 September 1986 (1986-09-24) the whole document ---	1,4,5, 11,13, 15,16, 19-28
X	WO 97 26225 A (RENNEBECK KLAUS) 24 July 1997 (1997-07-24) the whole document ---	1,5, 20-28
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23 October 1987 (1987-10-23) & JP 62 110916 A (TORAY IND INC), 22 May 1987 (1987-05-22) abstract ---	7-9,12
A	WO 99 18893 A (UNIV DREXEL ;KO FRANK K (US); LAURENCIN CATO (US); ALLEGHENY HEALT) 22 April 1999 (1999-04-22) page 6, line 3 -page 8, line 8 -----	11,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06671

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1511581	A	11-04-1968	NONE	
US 5094906	A	10-03-1992	US 5188776 A	23-02-1993
DE 2823521	A	06-12-1979	NONE	
EP 0195353	A	24-09-1986	JP 61245315 A	31-10-1986
WO 9726225	A	24-07-1997	AU 717033 B	16-03-2000
			AU 1543597 A	11-08-1997
			BR 9707014 A	04-01-2000
			CA 2243520 A	24-07-1997
			CN 1211966 A	24-03-1999
			DE 19701751 A	24-07-1997
			EP 1018495 A	12-07-2000
			EP 0874788 A	04-11-1998
			JP 3061866 B	10-07-2000
			JP 11502906 T	09-03-1999
			NO 983342 A	31-08-1998
			PL 327974 A	04-01-1999
JP 62110916	A	22-05-1987	NONE	
WO 9918893	A	22-04-1999	AU 1075699 A	03-05-1999
			US 6106913 A	22-08-2000

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06671

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01D5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 1 511 581 A (SOCIÉTÉ DE RECHERCHES TECHNIQUES ET INDUSTRIELLES (S.R.T.I.) S.A.) 11. April 1968 (1968-04-11)	1,3,11, 13,14, 17-28
Y	das ganze Dokument ----	7-9,12
X	US 5 094 906 A (WITZKE HORST ET AL) 10. März 1992 (1992-03-10)	1,2,5,6, 11,13, 16,19-28
	das ganze Dokument ----	
X	DE 28 23 521 A (DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCH) 6. Dezember 1979 (1979-12-06)	1,2,4, 11,13, 15,19-28
	das ganze Dokument -----	
	-/--	

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

• **Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen** :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

***L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

¹ T) Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 195 353 A (AMERICAN CYANAMID CO) 24. September 1986 (1986-09-24) das ganze Dokument ----	1,4,5, 11,13, 15,16, 19-28
X	WO 97 26225 A (RENNEBECK KLAUS) 24. Juli 1997 (1997-07-24) das ganze Dokument ----	1,5, 20-28
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23. Oktober 1987 (1987-10-23) & JP 62 110916 A (TORAY IND. INC), 22. Mai 1987 (1987-05-22) Zusammenfassung ----	7-9,12
A	WO 99 18893 A (UNIV DREXEL ;KO FRANK K (US); LAURENCIN CATO (US); ALLEGHENY HEALT) 22. April 1999 (1999-04-22) Seite 6, Zeile 3 -Seite 8, Zeile 8 -----	11,19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06671

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 1511581	A	11-04-1968	KEINE		
US 5094906	A	10-03-1992	US	5188776 A	23-02-1993
DE 2823521	A	06-12-1979	KEINE		
EP 0195353	A	24-09-1986	JP	61245315 A	31-10-1986
WO 9726225	A	24-07-1997	AU	717033 B	16-03-2000
			AU	1543597 A	11-08-1997
			BR	9707014 A	04-01-2000
			CA	2243520 A	24-07-1997
			CN	1211966 A	24-03-1999
			DE	19701751 A	24-07-1997
			EP	1018495 A	12-07-2000
			EP	0874788 A	04-11-1998
			JP	3061866 B	10-07-2000
			JP	11502906 T	09-03-1999
			NO	983342 A	31-08-1998
			PL	327974 A	04-01-1999
JP 62110916	A	22-05-1987	KEINE		
WO 9918893	A	22-04-1999	AU	1075699 A	03-05-1999
			US	6106913 A	22-08-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.